Die Beeinflussung der Sauerstofftensionen einiger Edelmetalloxyde durch zweite Metalle.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Philosophischen Fakultät der Philipps-Universität
zu Marburg-Lahn.

Vorgelegt von
Heinz Korzillius
aus Bochum.

Buch- und Kunstdruckerei Wilh. Postberg, Bottrop i. W.
1937

Als Dissertation angenommen am 23. Nov. 1936.

Berichterstatter: Geheimrat Professor Dr. Schenck.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Nov. 1936.

Dekan: Professor Dr. phil. Dr.-Ing. Wachtsmuth.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet!

Die vorliegende Arbeit entstand aus Gedankengängen von R. Schenck und seinen Mitarbeitern (1), die sich im Laufe einer Untersuchungsreihe über die gegenseitige Beeinflussung von Sauerstoffdrucken der Oxyde verschiedener Metalle entwickleten. Veranlaßt durch die Feststellung, daß das Schiffchenmaterial bei Messungen an Eisenoxyden das gemessene CO_2/CO-Gleichgewicht stark beeinflußte, ist zuerst die Verschiebung der Gleichgewichtslagen der Eisenoxyde durch Zuschläge systematisch bearbeitet worden, was ja für die Verhüttung der Eisenerze von großer Wichtigkeit ist. Weiterhin sind die Prinzipien klargestellt worden, nach denen derartige Beeinflussungen vor sich gehen. Auch diese Gruppe von Messungen ist wie die vorerwähnte durch Bestimmung des CO_2/CO-Verhältnisses in isothermen Ab- oder Aufbaureaktionen gleichgewichtsmäßig vorgenommen worden.

In ein neues Stadium traten die Untersuchungen, als man die gewonnenen Erkenntnisse auf solche Systeme anwandte, deren Sauerstofftensionen direkt meßbar waren. Dieses geschah durch zwei Arbeiten von R. Schenck und Fr. Kurzen (2). Sie maßen die Verschiebung der Druckgleichgewichte:

$$2\ CuO = Cu_2O + {}^1/_2\ O_2;$$
$$PdO = Pd + {}^1/_2\ O_2.$$

In Fortführung dieser Untersuchungen, haben R. Schenck und W. Meier weitere Messungen am CuO ausgeführt (3). Dabei ergab sich die überraschende Tatsache, daß auch durch Legierungsbildung Sauerstoffdrucke variiert werden können. So merkwürdig dieses auf den ersten Blick scheint, so klar ergibt es sich aber aus den Grundsätzen der Gleichgewichtsbeeinflussungen, die jetzt kurz besprochen werden sollen.

Hat ein allgemeines Zerfallsgleichgewicht etwa folgendes Schema:

$$2\ MeO_2 = 2\ MeO + O_2$$
$$2\ MeO = 2\ Me + O_2.$$

so läßt sich der Sauerstoffdruck solcher Systeme verändern, wenn nach Zugabe einer Fremdsubstanz mit einer am Gleichgewicht beteiligten festen (flüssigen) Phase eine Verbindungs- oder Mischkristallbildung auftritt, oder auch dadurch, daß man den Verteilungsgrad der am Geichgewicht beteiligten Stoffe variiert (1). Mit anderen Worten: Die Affinitätsverhältnisse eines Systems werden andere durch Änderung der Affinitätsverhältnisse eines Reaktionsteilnehmers.

Druckerhöhung tritt ein, wenn durch irgendeinen Vorgang das Oxyd (Metall) auf der rechten Seite (Gasseite) obiger Zerfallsgleichung in eine Verbindung oder einen Mischkristall (Legierung) einbezogen wird, und somit seine Affinitätsverhältnisse andere werden.

Druckerniedrigung tritt ein, wenn das gleiche auf der linken Seite der Zerfallsgleichung auftritt, wenn also das höhere Oxyd fester gebunden wird.

Vorgänge, die zur Änderung der Bindungsfestigkeit in der oxydischen oder einer metallischen Phase führen können, sind:

1. Die Verbindungsbildung:
   z. B. $2\ CuO + Cr_2O_3 = Cu_2CrO_4 + \frac{1}{2}O_2$.
   Verbindungsbildung rechts — also Druckerhöhung.
2. Mischkristallbildung — Legierungsbildung.
3. Adsorption (feine Verteilung).

Verschiedene Herstellung der Präparate sowie deren Verteilungszustand beeinflussen die einzelnen Meßergebnisse merklich.

Zweck der vorliegenden Untersuchungen.

Wie bereits erwähnt, war W. Meier (l. c.) bei Messungen am CuO auf die Tatsache gestoßen, daß auch Legierungsbildung Sauerstoffdrucke wesentlich beeinflussen kann. Zwar hatten diese Untersuchungen schon wichtiges Material über den Effekt der Legierungsbildung geliefert, doch wurde die Betrachtung des Systems CuO—Cu_2-Legierung kompliziert durch das gar nicht oder nur teil-

weise zerfallende Cu_2O. Ideale Systeme für diese Untersuchungen mußten solche sein, die bei bequem zugänglichen Temperaturen ihren Sauerstoff restlos abgeben. Derartige Systeme sind:

Pd — O und Rh — O.

Das System Rh—O reizte besonders zur Untersuchung, da hier nach L. Wöhler (4) drei Oxydstufen auftreten sollten. Zwar war ein exakter isothermer Abbau des Rh_2O_3 noch nicht durchgeführt, doch lag bereits ein ziemlich ausführliches Beobachtungsmaterial über das Rh_2O_3 vor (4). Der isotherme Abbau des Rh_2O_3 wurde durchgeführt, um ein genaues Vergleichsmaterial für weiter vorzunehmende Untersuchungen zu gewinnen.

Das System Rh—Pt—O beansprucht noch besonderes Interesse, weil Pt—Rh-Legierungen als Kontakte für die Ammoniakververbrennung verwendet werden.

Durchführung der Untersuchungen.

Für die vorzunehmenden Versuche kam nur der isotherme Abbau in Frage. Dieser wurde wie folgt durchgeführt:

Bei genau konstant gehaltener Versuchstemperatur wird den Bodenkörpern, die abgebaut werden sollen, nachdem sich der Gleichgewichtsdruck eingestellt hat, portionenweise Sauerstoff entzogen. Um diese Sauerstoffmengen messen zu können, mußte das Volumen des Röhrensystems bis zum Hahn des Versuchsrohres bekannt sein. Durch Eichung gegen ein Volumengefäß bekannten Volumens und mit einem Manometer bekannten Querschnitts war dieses zu ermöglichen. Da es für die Aufstellung der Abbaudiagramme notwendig ist, das Volumen des Reaktionsraumes (Versuchsrohr bis zum abschließenden Hahn) bei verschiedenen Drukken zu kennen, wurde auch dieses durch Ausmessung festgelegt. Somit konnte jede Menge abgenommenen Gases quantitativ bestimmt werden.

Die Apparatur, die diese Messungen durchzuführen gestattet, ist im Prinzip dieselbe, wie die schon seit Jahren von der Schenck'schen Schule für Gleichgewichtsmessungen benutzte (5). Eine Übersicht gibt die in Abbildung 1a gegebene schematische Darstellung.

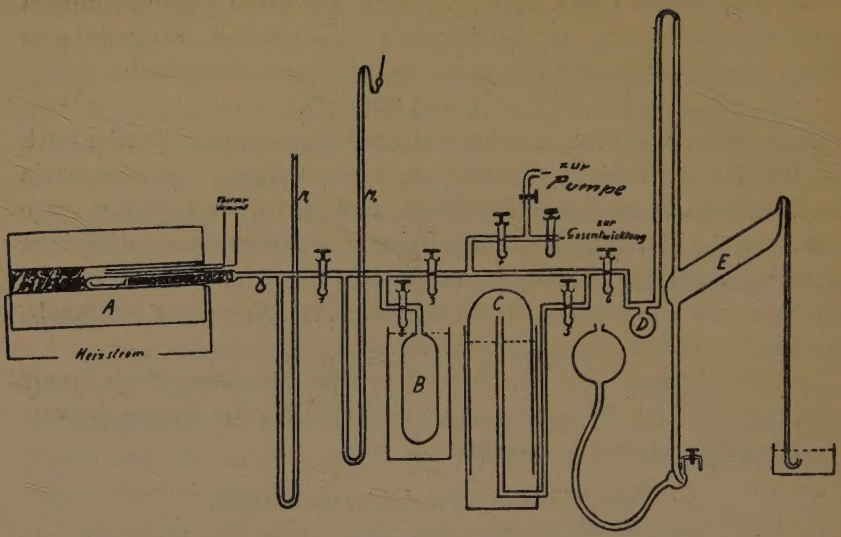


Abbildung 1a.

Die Untersuchungsapparatur besteht aus mehreren, 30 cm langen, elektrischen Öfen mit Wärmeausgleichsblöcken aus Sichromal-Stahl (A). In diesen Blöcken befinden sich zwei Versuchsrohre aus Pythagorasmasse und ein Platin-Platinrhodium-Thermoelement. Die Bodenkörper lagern in den Reaktionsrohren in einem Bereiche konstanter Temperatur, der durch Abtasten mit der Lötstelle des Thermoelementes ermittelt war. Die Öfen wurden mit dem Strom des Stadtnetzes geheizt, dessen Schwankungen mit Hilfe einer Pufferbatterie großer Kapazität ausgeglichen wurden. So wurde erreicht, daß die Temperaturschwankungen des Gesamtofens $\pm 1^0$ nicht überstiegen. Im Bereiche des Bodenkörpers herrschte überall genau die gleiche Temperatur. Die Apparatur ist angeschlossen an eine Quecksilberdampfstrahlpumpe; zur Vakuumprüfung diente eine gleichfalls angeschlossene Töplerpumpe (E). Das Volumengefäß (B) und das Hauptmanometer (M_1) ermöglichten die Eichung der Apparatur. Letzteres (M_1) diente auch zur Messung der entzogenen Gasmenge. Jedes Reaktionsrohr hat ein Quecksilbermanometer (M) und ein Phosphorpentoxydgefäß zur

Bindung eventueller,vom Bodenkörper abgegebener Feuchtigkeitsspuren. Der elektrolytisch entwickelte Sauerstoff für Aufbauversuche wurde in einem Quecksilbergasometer (C) und einem 3 Liter Rundkolben aufbewahrt. Die für die Apparatur notwendigen Hähne sind aus der Abbildung 1a zu ersehen.

Die Bodenkörper, welche nach bestimmten, noch zu beschreibenden Methoden hergestellt und gemischt worden sind, werden in konstant geglühten Schiffchen bis an das Ende eines einseitig geschlossenen Pythagorasrohres eingeführt. Zur Verringerung des Volumens des leer bleibenden Raumes im Pythagorasrohr dient ein dicker, unglasierter Porzellanstab. Mittels eines Glasschliffes wird das Pythagorasrohr an die Apparatur angeschlossen und durch Picein gedichtet. Beim Anheizen im Vakuum wurde je nach dem zu untersuchenden Bodenkörper bis zu bestimmten Temperaturen Restgase abgepumpt. Die höchste Temperatur, bis zu welcher entgast wurde, betrug z. B. beim System PdO—Ag 350°, beim System Fe_2O_3—MnO 600°. Die verwendeten Schiffchen waren zum Teil aus dicht gebranntem Al_2O_3, zum Teil aus geschmolzenem BeO hergestellt.

Nach dem Einstellen der Versuchstemperatur ergab sich nach gewisser Zeit ein Gleichgewichtsdruck. Ist dieser konstant, so wurde eine zu bestimmende, gemessene Menge Sauerstoff entzogen, und der nächste Gleichgewichtsdruck eingestellt. (Letzteres kann unter Umständen recht lange Zeit in Anspruch nehmen.) Dieses Verfahren wird bis zum völligen Abbau durchgeführt.

Berechnung der Diagramme.

Bei den Abbaudiagrammen der vorliegenden Arbeit sind auf der Ordinate die Sauerstoffdrucke in mm Hg, auf der Abzisse die im Bodenkörper noch enthaltenen Gewichtsprozente Sauerstoff aufgetragen. Soweit es sich um zusatzlose Systeme handelt, bedeuten die Gewichtsprozente der Abzisse die Gewichtsprozente Sauerstoff im Gesamtbodenkörper; z. B. enthält reines PdO, wie sich aus den Atom- bzw. Molekulargewichten ergibt, 13,04 Gew.-% Sauerstoff $\left(=\frac{O}{Pd+O}\right)$. Nach der Einstellung des ersten Gleichgewichts hat der Boden-

körper eine bestimmte Menge Sauerstoff in den Gasraum abgegeben, so daß der erste Gleichgewichtsdruck nicht mehr 13,04 Gew.-% im Bodenkörper entspricht, sondern dem Betrag $\frac{13{,}04 - x}{(Pd+13{,}04)-x}$, wobei x die Menge Sauerstoff ist, welche in die Gasphase übergegangen ist. In der oben angegebenen Weise ist diese Menge durch Eichung zu bestimmen. Die gleiche Rechnung gilt für Systeme, bei welchen dem Grundoxyd PdO oder Rh_2O_3 ein Metall, Ag, Au oder Pt beigemengt ist. Die auf der Abzisse angegebenen Gewichtsprozente bedeuten auch hierbei die im PdO, bzw. Rh_2O_3 enthaltenen Gewichtsprozente Sauerstoff. Die beigemischten Metallmengen bleiben für diese Rechnung unberücksichtigt.

Ein anderer Fall liegt im System PdO—Rh_2O_3 vor. Hier ist „Gewichtsprozent Sauerstoff" in der Weise berechnet, daß der mittlere Sauerstoffgehalt beider beteiligten Oxyde der Rechnung zugrundeliegt; also, beim Mischungsverhältnis 1:1:

$$\frac{4 \cdot {}^1/_2\, O_2}{Pd + {}^1/_2\, O_2 + 2\, Rh + 3 \cdot {}^1/_2\, O_2} \cdot 100 = \times\,\%$$

Bei anderen Mischungsverhältnissen ist entsprechend verfahren worden (siehe Figur 6).

Herstellung des Versuchsmaterials.

Da nach den Arbeiten von R. Schenck und seinen Mitarbeitern (6) selbst kleinste Mengen von Fremdzuschlägen zu den reagierenden Metalloxyden Beeinflussungen der Gleichgewichtslagen ergeben, mußten die benutzten Bodenkörper in möglichster Reinheit zur Anwendung gebracht werden.

1. PdO wurde aus dem Nitrat hergestellt. Das von W. C. Heraeus in Hanau bezogene Präparat wurde durch vorsichtiges Erwärmen in einer Porzellanschale langsam zersetzt. Das Produkt wurde dann im Sauerstoffstrom bei mäßiger Temperatur konstant geglüht.

2. Rh_2O_3 wurde aus Chlorid (von Heraeus bezogen) nach L. Wöhler (4) durch Erhitzen im strömenden Sauerstoff hergestellt. Der Sauerstoffgehalt des so gewonnenen Oxydes wurde durch Re-

duktion im Wasserstoffstrom bei schwacher Rotglut geprüft. Die gefundenen Werte zeigten gute Übereinstimmung mit den berechneten Sauerstoffwerten für Rh_2O_3.

3. Silber wurde aus dem Merck'schen Nitrat p. a. hergestellt. Dieses wurde in Wasser gelöst, stark verdünnt und mit 40%igem Formalin versetzt; in die Mischung tropfte unter stetem Rühren eine 4%ige Kalilauge bis zum vollständigen Fällen des Silberschlammes zu. Dieser wurde abgenutscht und reichlich mit heißem Wasser gewaschen. Nach längerem Trocknen an der Luft bei 150° wurde das Silberpulver im Hochvakuum über P_2O_5 bei 300° vollständig rein erhalten.

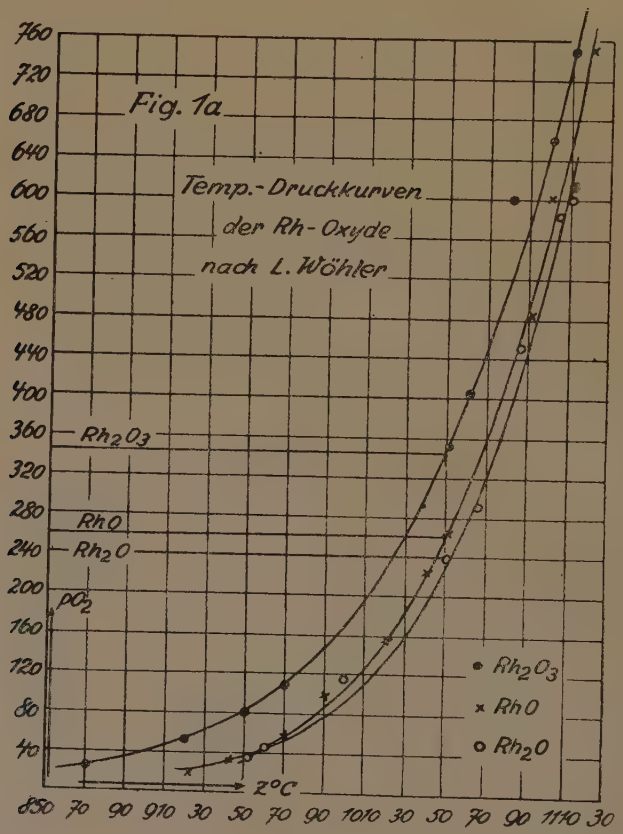
4. Das verwendete Gold wurde in Königswasser gelöst und unter Zusatz von Salzsäure solange eingedampft, bis geringe Mengen Goldchlorür oder Gold sich ausschieden, die dann durch sehr wenig Königswasser wieder in Lösung gebracht wurden. Die konzentrierte salzsaure Lösung wurde stark verdünnt und nach 24-stündigem Stehen von Spuren Chlorsilber abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Oxalsäure versetzt und 48 Stunden bei 50° stehen gelassen. Das Gold schied sich in feinen Blättchen ab. Es wurde zuerst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser abgenutscht, an der Luft bei 180° getrocknet und die letzten Reste Feuchtigkeit im Vakuum bei 200° über P_2O_5 entfernt.

5. Platin wurde als Metall in Königswasser gelöst und die überschüssige Säure weggedampft. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak neutralisiert und mit Ameisensäure und etwas Ammonacetat versetzt. Nun wurde auf etwa 80° erwärmt, bis die heftige Kohlensäureentwicklung nachgelassen hatte. Nach dem beschriebenen Abnutschen und Trocknen des bei weiterem Kochen ausgeschiedenen Metalls wurde im strömenden Wasserstoff zur Gewichtskonstanz geglüht.

Die Mischungen der einzelnen Bodenkörper wurden dadurch hergestellt, daß genau stöchiometrische Mengen der Komponenten im Achatmörser etwa eine Stunde lang innigst verrieben wurden.

6. Sauerstoff, der zu Aufbaureaktionen benötigt wurde, stellte ich durch Elektrolyse einer 30%igen Kalilauge an Nickel-

elektroden dar. Durch Überleiten über erhitztes CuO wurde er von Spuren Wasserstoff befreit und durch festes Ätzkali, sowie Phosphorpentoxyd getrocknet. In einem Quecksilbergasometer und einem 3 Liter Rundkolben, der mit einem P_2O_5-Gefäß verbunden war, wurde er aufbewahrt. Die Prüfung des Sauerstoffs auf Reinheit erfolgte nach der Methode von H. Kautsky und H. Thiele (7) durch Absorption mittels $Na_2S_2O_4$. Die Analysen ergaben einen 100%igen Sauerstoff.



Versuchsergebnisse.

I. Rh_2O_3 rein und mit Zuschlägen.

Als besonders geeignet zum Studium der Variationen von Sauerstoffdrucken erschien das Rhodiumoxyd Rh_2O_3. Von L. Wöhler (4) wurde angegeben, daß das Rh_2O_3 beim Abbau in RhO übergeht und dieses weiterhin in Rh_2O. Jedes der drei Oxyde soll einen ihm eigenen, definierten Sauerstoffdruck haben. Da L. Wöhler keinen exakten isothermen Abbau durchgeführt hatte, war es zuerst nötig, das Rh_2O_3 isotherm abzubauen. um einen Maßstab für die Messungen der Beeinflussungserscheinungen am Rh_2O_3 zu erhalten. Dieser Abbau wurde bei 1050° durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen Figur 1 und Tabelle 1.

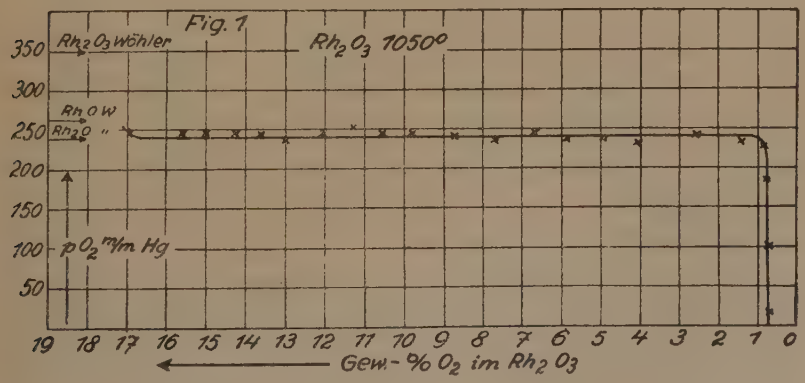


Tabelle 1.

Rh_2O_3. Temp.: 1050°. Einwage: 0,6522 g.

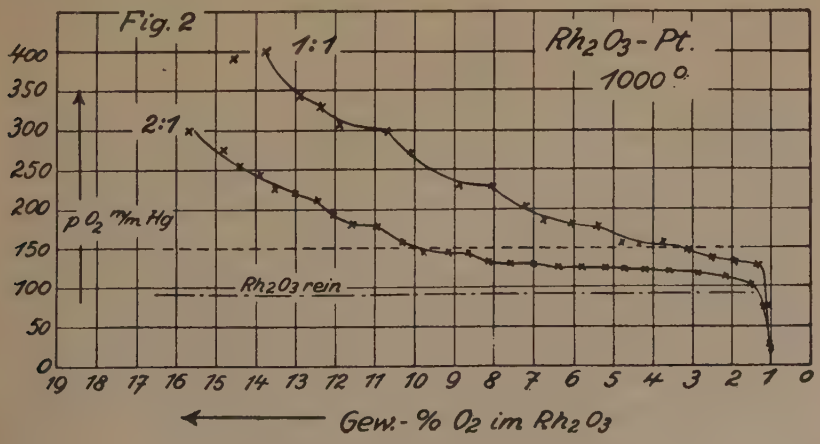
Nr.	p—O_2 mm Hg im Gleichgewicht	ccm i. E.	entzog. O_2 insgesamt	b. Gleichgewichtdruck Gew.% O_2 geb.	Einstellzeit in Stunden
1	248.9	—	—	17.00	48
2	245.1	4.36	4.46	15.66	4
3	244.4	4.17	8.53	15.09	12
4	244.4	3.29	11.82	14.35	5
5	243.6	3.01	14.83	13.68	6
6	237.4	3.22	18.05	13.01	10
7	245.2	3.52	21.57	12.14	7
8	*251.9	3.38	24.95	11.30	15
9	244.8	3.48	28.43	10.60	24
10	242.4	3.21	31.67	9.87	15
11	239.7	5.27	36.92	8.72	24
12	235.6	4.71	41.32	7.75	6
13	242.0	4.14	45.46	6.75	24
14	237.6	3.68	49.14	5.97	20
15	237.3	4.22	53.36	5.02	24
16	230.0	4.24	57.59	4.14	20
17	*265.0	2.99	60.58	3.09	20
18	240.0	4.22	64.80	2.40	24
19	232.0	4.37	69.17	1.50	24
20	227.0	2.83	72.01	0.95	20
21	182.8	2.50	74.51	0.84	72
22	100.9	4.00	78.51	0.80	24
23	48.3	5.45	83.96	0.77	8
24	12.8	1.98	85.94	0.75	20

* Temp. zu hoch.

Aus dem Abbaudiagramm lassen sich, wie man sieht, die drei verschiedenen Sauerstoffdrucke, die den drei Wöhler'schen Oxyden entsprechen würden, nicht entnehmen. (Die Höhe der Wöhler'schen Oxyddrucke ist durch Pfeile im Diagramm 1 angedeutet. Das Wöhler'sche Druck-Temperaturdiagramm der Rhodiumoxyde liegt in Figur 1a vor.) Die Höhe des von uns gemessenen Sauerstoffdruckes stimmt überein mit dem von L. Wöhler für Rh_2O gemessenen Wert. Wie L. Wöhler selbst in seiner Arbeit (4)

sagt, war vor seiner Untersuchung nur das Oxyd Rh_2O_3 bekannt. Nach meinen Ergebnissen treten die Oxyde RhO und Rh_2O bei 1050° nicht auf, und wie aus Messungen am System Rh—Ag—O hervorgeht, auch bei 950° nicht. Es sei an dieser Stelle nochmals betont, daß die verwendeten Rh_2O_3-Präparate nach den Angaben L. Wöhlers hergestellt und mehrfach auf ihren Sauerstoffgehalt geprüft worden sind. Es wurde für Rh_2O_3 berechnet 18,91 % Sauerstoff. Gefunden wurde 19,10 % und 19,32 %.

Da das vorliegende Abbaudiagramm 1 vom Beginn bis beinahe zum Ende als Horizontale den gleichen Sauerstoffdruck zeigt, folgt aus der Gibbs'schen Phasenregel, daß hier ein univariantes Gleichgewicht vorliegt, bestehend aus zwei Bodenphasen, einer metallischen und einer oxydischen. Mit beiden steht die Gasphase im Gleichgewicht. Der geringe Abfall der Kurve zu Beginn beruht auf einem kleinen Überschuß von O_2 über den im Rh_2O_3 gebundenen, der vielleicht als „vagabundierender" Sauerstoff in das Rh_2O_3-Gitter eingetreten ist. Der Abfall am Ende der Kurve könnte auf ein Lösungsvermögen des Rhodiums für Sauerstoff hindeuten. Von größerer Wahrscheinlichkeit für dieses Unedlerwerden des Restes ist die Feinverteilung anzusehen, hervorgerufen durch zunehmende Zerstörung des Kristallgitters.



Von besonderer Wichtigkeit erschien die Untersuchung des Systems Rh_2O_3+Pt, weil Platin, mit etwa 10% Rhodium legiert, der z. Zt. wichtigste Kontakt für die Ammoniakverbrennung ist. In der Tat haben sich wichtige Anhaltspunkte für die Ursachen der besonderen katalytischen Wirksamkeit der Pt-Rh-Legierungen ergeben. Die beiden untersuchten Mischungsverhältnisse waren:

1 Rh_2O_3 — 1 Pt. Fig. 2, Tab. 2.
1 Rh_2O_3 — 2 Pt. Fig. 2, Tab. 3.

Der isotherme Abbau des Systems Rh_2O_3—Pt bei 1000° ergab, daß der Zuschlag von Platin zum Rhodiumoxyd den Zersetzungsdruck des Rh_2O_3 erheblich steigert. Die Ursache dieser Druckerhöhung ist die Legierungsbildung zwischen Rh und Pt. Je größer die Menge des zugeschlagenen Platins ist, umso stärker ist die zu beobachtende Erhöhung der Sauerstofftension des Rh_2O_3. Zum Vergleich ist in Figur 2 die Druckkurve des reinen Rh_2O_3, sowie der Partialdruck des Sauerstoffs in Luft eingezeichnet (feingestrichelte Linie).

Im System 1 Rh_2O_3—1 Pt wird der Partialdruck des Luftsauerstoffs bei etwa 10 Gew.-% unterschritten; im System 1 Rh_2O_3 —2 Pt erst bei 3,3 Gew.-%. Diese Beobachtungen sind für die Frage der katalytischen Wirksamkeit des Systems Pt—Rh von Wichtigkeit, worauf noch zurückgekommen wird.

Die Abbaukurven der beiden Systeme zeigen in ihrem Verlauf mehrere Gebiete, in denen Phasenänderungen vor sich gehen. Welcher Art diese nun sind, läßt sich exakt noch nicht sagen, da hierzu noch verschiedene andere Mischungsverhältnisse abgebaut werden müssen. Die Wahrscheinlichkeit liegt nahe, daß es oxydische Phasen sind, die den unregelmäßigen Kurvenverlauf bedingen. Die Annahme der Beteiligung von Platinoxyden bei dieser Temperatur ist durchaus nicht abwegig, denn noch bis 500° haben Platinoxyde oder Lösungen von Platinoxyden einen Zersetzungsdruck, der niedriger ist als 200 mm (9). (L. Wöhler gelang es nicht, diese Drucke als Gleichgewichtsdrucke genau zu messen.) Ebenso

könnten verschiedene Oxyde des Rhodiums oder selbst gemischte Platin-Rhodiumoxyde für die beobachteten Erscheinungen verantwortlich gemacht werden.

Das Auftreten von oxydischen Phasen während des gesamten Abbaus des Systems Pt—Rh—O zwingt zum Schluß, daß bei der Verbrennung eines Ammoniak-Luftgemisches an Pt-Rh-Kontakten die Reaktion über eine oxydische Phase der Legierung Pt—Rh geleitet wird.

Von der weiteren Bearbeitung des Systems Pt—Rh—O sind noch interessante Ergebnisse zu erwarten.

Das System Rh_2O_3—Ag. 1:1. 950°.

Als nächstes System wurde 1 Rh_2O_3—1 Ag gemessen, also die evtl. Beeinflussung des reinen Rh_2O_3 durch metallisches Silber als Zuschlag bei 950°. Die Messungen mußten zwangsläufig bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes des Silbers (960,5°) ausgeführt werden, da bekanntlich Systeme, in denen Schmelzflüsse als Phasen auftreten, phasentheoretisch andere Verhältnisse zeigen, als die bisher betrachteten Systeme. Ein Vergleichsabbau des reinen Rh_2O_3 ist bei dieser Temperatur nicht durchgeführt worden. Nach Wöhler beträgt der Sauerstoffdruck des Rh_2O_3 bei dieser Temperatur 34 mm.

Versuchsergebnisse: Fig. 4. Tab. 4.

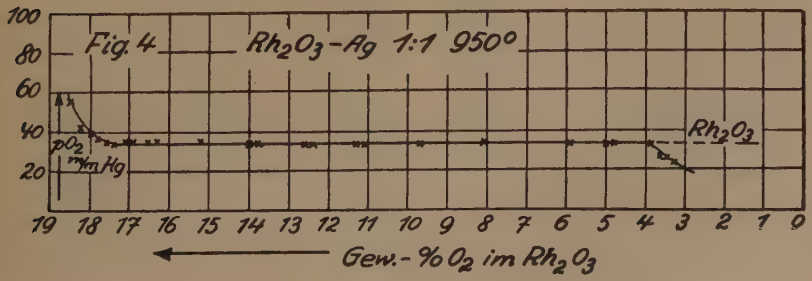


Tabelle 2.

Rh_2O_3 — Pt 1:1. 1000°. 0.6346 g Rh_2O_3.

Nr.	p—O_2 mm Hg im Gleichgewicht.	ccm i. E.	entzog. O_2 insgesamt	b. Gleichgewichtdruck Gew %O_2 geb.	Einstellzeit in Stunden
1	390.5	—	—	14.55	
2	401.5	3.117	3.117	13.74	
3	370.5	2.791	5.908	13.42	
4	343.3	3.553	9.461	12.89	
5	332.7	3.052	12.513	12.32	
6	308.7	3.074	15.587	11.88	
7	319.8	3.530	19.117	10.98	
8	304.3	2.181	21.298	10.68	
9	273.7	3.856	25.154	10.12	
10	232.4	7.453	32.607	8.89	
11	230.2	2.921	35.528	8.03	
12	203.7	4.986	40.514	7.21	
13	186.8	2.943	43.457	6.74	
14	184.4	3.139	46.696	6.07	
15	178.0	3.270	49.966	5.39	
16	158.3	3.707	53.773	4.75	
17	155.2	2.220	55.993	4.31	
18	157.7	2.639	58.632	3.71	
19	146.0	3.031	61.663	3.14	
20	139.0	3.205	64.868	2.51	
21	135.6	2.704	67.572	1.94	
22	129.9	2.900	70.472	1.35	
23	77.9	3.792	74.264	1.1	
24	78.8	3.052	77.316	1.02	
25	6.0	1.350	78.666	1.02	

Allgemein 24 Stunden.

Tabelle 3.

Rh_2O_3 — Pt 2:1. 1000°. 0.6345 g Rh_2O_3.

Nr.	p—O_2 mm Hg im Gleichgewicht	ccm i. E.	entzog O_2 insgesamt	b. Gleichgewichtdruck Gew.% O_2 geb.	Einwirkungsd. in Std.
1	299.0	—	—	15.67	
2	259.6	2.339	2.339	15.54	
3	274.9	2.573	4.912	14.8	
4	255.3	2.639	7.651	14.41	
5	243.6	2.748	10.399	13.89	
6	224.6	2.595	12.994	13.52	
7	220.1	2.573	15.567	13.0	
8	212.4	1.855	17.422	12.43	
9	192.3	3.269	20.691	12.11	
10	181.7	2.834	23.525	11.6	
11	179.1	2.900	26.425	10.97	
12	158.1	3.896	30.321	10.32	
13	145.1	2.943	33.264	9.8	
14	144.1	2.835	36.099	9.18	
15	145.1	2.334	39.433	8.64	
16	132.4	2.595	42.028	8.19	
17	129.3	2.704	44.732	7.61	
18	130.0	2.676	47.408	7.0	
19	125.8	2.922	50.330	6.4	
20	125.3	2.465	52.795	5.84	
21	123.9	2.698	55.493	5.24	
22	123.4	2.247	57.740	4.74	
23	123.3	2.138	59.878	4.21	
24	123.1	2.678	62.556	3.62	
25	117.1	2.138	64.794	2.85	
26	113.7	3.378	68.172	2.14	
27	105.0	2.747	70.919	1.54	
28	75.3	3.313	74.332	1.19	
29	22.5	1.100	75.432	1.02	

Allgemein 24 Stunden.

Tabelle 4.

Rh_2O_3 — Ag. 1:1. Temp.: 950°. Einwg.: 0.846 g Rh_2O_3.

Nr.	p—O_2 mm Hg im Gleichgewicht	ccm i. E.	entzog. O_2 insgesamt	b. Gleichgewichtdruck Gew.% O_2 geb.	Einstellzeit in Stunden
1	55.0	—	—	18.50	24
2	41.1	2.02	2.02	18.25	4
3	38.7	1.52	3.54	17.97	4
4	36.0	1.34	4.88	17.80	24
5	34.2	1.32	6.40	17.60	3
6	33.1	1.27	7.97	17.40	3
7	34.4	1.20	9.17	17.17	4
8	34.9	1.25	10.42	16.96	3
9	33.9	1.29	11.71	16.75	10
10	34.1	1.29	13.00	16.53	5
11	34.5	1.28	14.28	16.32	72
12	34.2	1.19	15.47	16.10	6
13	34.0	5.03	20.51	15.25	24
14	33.6	7.53	28.03	14.00	8
15	33.6	1.23	29.26	13.80	14
16	32.9	6.75	36.02	12.65	6
17	32.3	1.23	37.24	12.46	20
18	32.1	6.55	43.80	11.35	6
19	33.0	1.18	44.98	11.14	16
20	36.1	6.85	51.83	9.96	24
21	33.0	1.27	53.10	9.76	20
22	34.4	7.21	60.31	8.54	20
23	34.3	1.29	61.60	8.32	9
24	33.9	1.26	62.68	8.11	20
25	33.2	7.07	69.94	7.92	24
26	33.7	5.59	75.53	5.97	12
27	21.7	1.28	76.81	5.85	6
28	32.0	4.52	81.33	5.01	6
29	25.4	1.20	82.53	4.85	24
30	34.1	5.08	87.81	3.93	48
31	30.8	1.25	88.68	3.74	24
32	25.9	0.89	89.75	3.63	24
33	25.8	0.81	90.56	3.50	24
34	22.7	0.74	91.30	3.36	24

Zeichnet man in Figur 4 den von L. Wöhler für Rh_2O gefundenen Sauerstoffdruck ein, so stellt man fest, wie bei der Untersuchung des reinen Rh_2O_3 bei 1050°, daß die hier auftretende ununterbrochene Horizontale wieder genau mit dem von L. Wöhler für Rh_2O gemessenen Sauerstoffdruck übereinstimmt. Daraus ist zu folgern, daß Silber und Rhodium entweder überhaupt nicht oder nur in äußerst geringer Menge zur Legierungsbildung befähigt sind; weiterhin, daß auch bei 950° die von L. Wöhler gefundenen drei Oxydstufen des Rhodiums im reinen System Rh_2O_3 nicht auftreten. Den geringen Lösungsabfall könnte man allenfalls einer Beeinflussung zuschreiben, die das Silber auf den Rh_2O_3-Abbau ausübt. Jedoch könnte auch das reine Rh_2O_3 diesen Kurvenverlauf zeigen, das bei dieser Temperatur nicht gemessen wurde. Der Lösungsabfall am Ende der Horizontalen setzt bereits bei vier Gewichts-% Sauerstoff im Bodenkörper (Rh_2O_3) ein. Eine Löslichkeit von Sauerstoff im reinen Rhodium dürfte sich in Analogie zum Abbauversuch des Rh_2O_3 bei 1050° erst bei 1 Gew.-% bemerkbar machen. Eine Löslichkeit von Sauerstoff in Silber kann — solange keine gegenseitige Beeinflussung eintritt — den Druck nicht vorzeitig herabsetzen. So bleibt nur noch die Annahme, daß Rh_2O_3 unter Herabsetzung des Sauerstoffdruckes in Ag etwas löslich ist. Das ist umso wahrscheinlicher, als beim System Rh_2O_3—Au (Fig. 5) die gleichen Verhältnisse vorliegen und man auch das System Rh—Pt—O nur mit ähnlichen Annahmen erklären kann. Ein grundsätzlich anderer Fall liegt im System Cu-Rh-O vor (3). Dort tritt eine ganz erhebliche Erniedrigung der in Frage kommenden Horizontalen ein, deren Ursache noch nicht einwandfrei geklärt werden konnte.

Das System Rh_2O_3—Au. 1:1. 1050°.

In dem von R. Schenck und W. Meier (3) untersuchten System Cu—Au—O bewirkt das Zuschlagsmetall Au eine erhebliche Druckerhöhung. Ähnliches vermutete man beim System Rh—Au—O.

Figur 5 u. Tabelle 5 zeigen die Versuchsergebnisse.

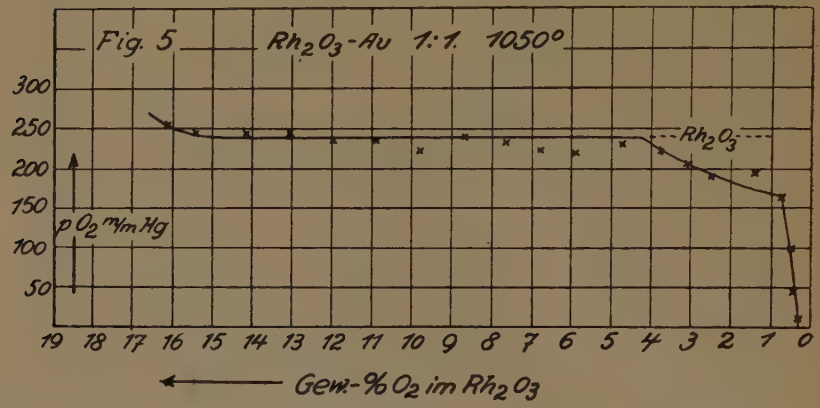


Tabelle 5.

Rh_2O_3 — Au. 1:1. Temp.: 1050°. Einwg. 0.6358 g Rh_2O_3.

Nr.	p—O_2 mm Hg im Gleichgewicht	ccm i. E.	entzog. O_2 insgesamt	b. Gleichgewichtdruck Gew.% O_2 geb.	Einstellzeit in Stunden
1	254.0	—	—	16.15	48
2	244.4	4.75	4.75	15.42	16
3	244.3	4.63	9.38	14.16	20
4	244.3	5.04	14.42	13.02	24
5	236.5	4.95	19.37	11.98	24
6	234.8	4.83	24.20	10.92	10
7	223.6	5.49	29.69	9.79	14
8	240.2	4.35	34.04	8.67	48
9	234.4	4.83	38.87	7.62	24
10	223.7	4.29	43.16	6.77	24
11	221.2	4.33	47.59	5.88	24
12	232.3	4.80	52.39	4.63	48
13	222.7	4.38	56.77	3.75	24
14	204.9	3.66	60.43	3.11	20
15	192.4	3.30	63.73	2.48	10
16	199.3	4.36	68.09	1.39	10
17	164.5	4.66	72.75	0.72	12
18	98.5	4.16	76.91	0.49	10
19	43.4	2.51	79.42	0.46	8
20	11.2	1.60	81.20	0.33	14

Wie beim reinen System Rh_2O_3 und beim System Rh_2O_3—Ag läßt auch das Diagramm des vorliegenden Systems die drei Wöhler'schen Oxydstufen in keiner Weise erkennen. Die gefundene Horizontale stimmt auch hier mit meinem gemessenen Wert für Rh_2O_3 — dem Wöhler'schen Wert für Rh_2O — überein. Auch hier ist der frühzeitig einsetzende Kurvenabfall bemerkenswert, der bereits bei etwa 4 % beginnt.

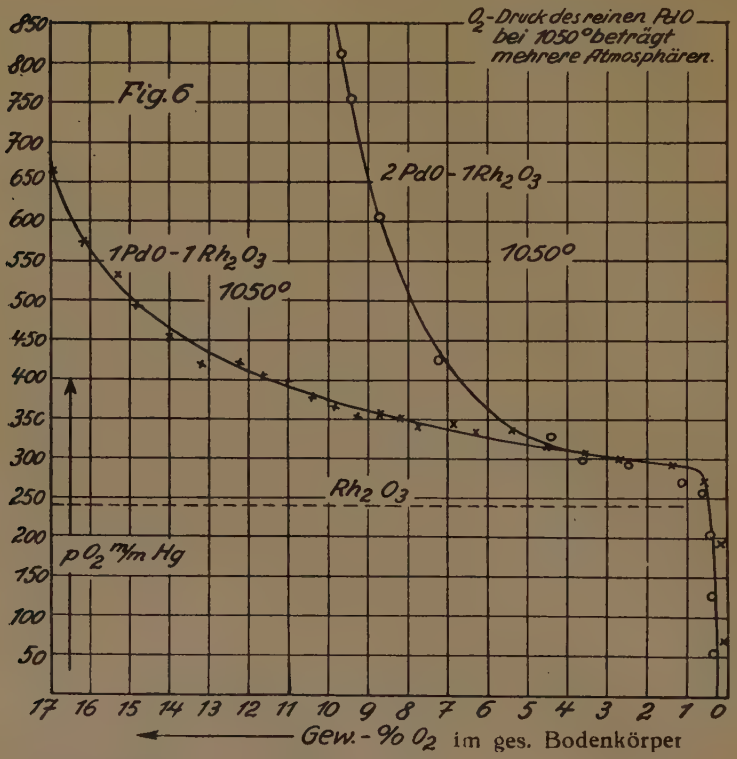
Die isothermen Abbauten der Systeme Rh_2O_3—Ag und Rh_2O_3—Au bei 950° bzw. 1050° ergaben beide in einwandfreier Weise, daß weder das Silber noch das Gold sich nennenswert mit dem Rhodium legiert. Eine Bestätigung dieser Tatsache erhielt ich nach Beendigung der beiden Abbauversuche durch die Praxis. Nach einer freundlichen Mitteilung der Firma Heraeus dürfte die Löslichkeit von Rh in Ag und Au im festen Zustand weniger als 1 % betragen und selbst im flüssigen Zustand minimal sein, in vorzüglicher Übereinstimmung mit den vorliegenden Versuchsergebnissen.

Allen bisher behandelten System war gemeinsam, daß sie Rh_2O_3 als Grundoxyd enthielten. Im folgenden werden nun Systeme besprochen, denen PdO als Grundoxyd zugrundeliegt. Den Übergang von der ersten zur zweiten Gruppe bildet das System Rh_2O_3—PdO, also ein System, bestehend aus zwei Oxyden, die beide einen gut meßbaren Sauerstoffdruck besitzen.

Der isotherme Abbau des PdO brauchte nicht neu durchgeführt zu werden, da er bereits von R. Schenck und Fr. Kurzen (10) bei 780° durchgeführt worden ist. Die Temperaturdruckkurve ist von L. Wöhler (11) und neuerdings von R. Schenck und Fr. Kurzen (l. c.) aufgenommen worden.

II. Das System $PdO—Rh_2O_3$. 1050°.

Versuchsergebnisse: Figur 6. Tabelle 6a und 6b.



P20 + Rh_2O_3	17,04 % O_2;
2P20 + Rh_2O_3	16,03 % O_2.

Tabelle 6a.

PdO — Rh_2O_3. 2:1. Temp.: 1050°. 0,4227 g Rh_2O_3. Einwg. 0,4087 g PdO.

Nr.	p—O_2 mm Hg im Gleichgewicht	ccm i. E.	entzog. O_2 insgesamt	b. Gleichgewichtdruck Gew.% O_2 geb.	Einstellzeit in Stunden
1	812.8	*4.30	—4.30	9.58	48
2	754.3	4.80	+0.50	9.33	20
3	674.9	7.14	7.67	8.87	20
4	605.6	5.45	13.12	8.61	10
5	542.7	5.75	18.87	8.23	24
6	465.7	6.92	25.79	7.77	24
7	478.9	5.67	31.46	7.11	9
8	409.5	3.52	34.98	6.73	14
9	380.2	3.92	38.90	6.30	8
10	357.0	3.28	42.18	5.96	24
11	347.2	4.07	46.25	5.35	20
12	321.5	3.31	49.56	5.02	7
13	330.9	3.54	53.01	4.33	16
14	313.8	2.60	55.70	4.02	12
15	300.6	3.50	59.20	3.55	12
16	296.4	3.48	62.68	2.97	18
17	288.0	3.96	66.64	2.39	20
18	276.1	4.14	70.76	1.77	12
19	271.0	4.22	75.00	1.09	24
20	259.3	3.94	78.94	0.52	15
21	209.2	3.59	82.53	0.32	12
22	126.4	3.40	85.93	0.28	12
23	55.8	3.10	89.03	0.25	12
24	14.3	1.76	90.79	0.22	15

* Gasaufgabe.

Tabelle 6b.

PdO — Rh_2O_3 1:1. Temp. 1050°. Einwg. 0,8177 g PdO.

Nr.	p−O_2 mm Hg im Gleichgewicht	ccm i. E.	entzog. O_2 insgesamt	b. Gleichgewichtdruck Gew.% O_2 geb.	Einstellzeit in Stunden
1	663.7	*60.00	—60.00	17.04	48
2	573.8	11.25	—49.75	16.12	20
3	533.3	6.99	42.26	15.32	20
4	483.8	5.80	36.96	14.83	24
5	453.5	6.52	30.44	13.99	24
6	418.1	7.02	23.42	13.13	24
7	419.0	5.12	18.30	12.25	8
8	403.0	4.29	14.01	11.63	14
9	396.1	3.96	10.03	11.00	8
10	377.0	4.31	5.74	10.47	20
11	365.0	4.30	— 1.44	9.81	20
12	355.8	3.87	+ 2.13	9.27	7
13	356.0	3.30	5.43	8.10	15
14	348.9	3.04	8.47	8.25	12
15	341.1	3.71	12.18	7.67	12
16	342.9	4.66	16.84	6.84	12
17	332.1	3.86	20.70	6.26	13
18	333.7	5.02	25.72	5.38	20
19	318.8	5.86	31.58	4.50	13
20	305.6	6.11	37.69	3.56	24
21	287.4	6.39	44.08	2.61	15
22	282.1	7.41	51.49	1.37	24
23	269.6	5.47	56.96	0.58	12
24	195.1	6.57	63.53	0.10	15
25	70.7	6.42	69.95	0.08	10
26	19.2	2.50	72.45	—	13

* Gasaufgabe.

Die beiden Kurven der Figur 6 resultieren aus isothermen Abbauten, die an Mischungen von PdO—Rh_2O_3 in den Verhältnissen 1:1 und 2:1 durchgeführt wurden. Versuchstemperatur war 1050°.

Beim Blick auf das Diagramm erkennt man sofort die ganz bedeutenden Abweichungen vom Sauerstoffdruck des reinen PdO, das bei dieser Temperatur einen Druck von mehreren Atm. hat. Auch von der Sauerstofftension des reinen Rh_2O_3 ist eine starke Abweichung festzustellen. Es liegt also vor:

1. ein erniedrigter Sauerstoffdruck des PdO.
3. ein erhöhter Druck des Rh_2O_3.

Die Ursache für die Tensionsherabsetzung des PdO ist in einer Verbindungsbildung des PdO mit dem Rh_2O_3 zu suchen, da Rhodiumverbindungen ganz allgemein als gute Komplexbildner bekannt sind. Welche Verbindung nun hier auftritt, läßt sich aus dem vorliegenden Versuchsmaterial noch nicht entscheiden. Jedoch wird es eine Verbindung sein, die mehr als ein Molekül Rh_2O_3 auf ein PdO-Molekül enthält, und in der das überschüssige PdO löslich ist.

Mit zunehmender Verdünnung des PdO mit Rh_2O_3 wird der Sauerstoffdruck mehr und mehr herabgedrückt und die Abbaukurve wird immer näher an die des reinen Rh_2O_3 heranrücken. Es ist jedoch anzunehmen, daß die Rh_2O_3-Kurve nie erreicht wird, selbst bei stärkerer Verdünnung. Der letzte Lösungsabfall zwischen 1 und 0 Gew.-% Sauerstoff entspricht dem des reinen Rh_2O_3.

Über die Ursache der Einteilung der Abzisse von Figur 6 in 19 Gew.-% Sauerstoff ist in der Einleitung berichtet worden (S. 8).

III. Das System PdO—Pt 1:1 830° und 683°.

Während das System PdO—Rh_2O_3 in Hinblick auf PdO eine ungeheure Erniedrigung der Sauerstofftension ergibt, zeigen die nun zu besprechenden Systeme PdO—Pt, PdO—Ag und PdO —Au eine erhebliche Steigerung des PdO-Druckes.

Die Ergebnisse des isothermen Abbaues des Systems PdO—Pt bei 683° und 830° zeigen:

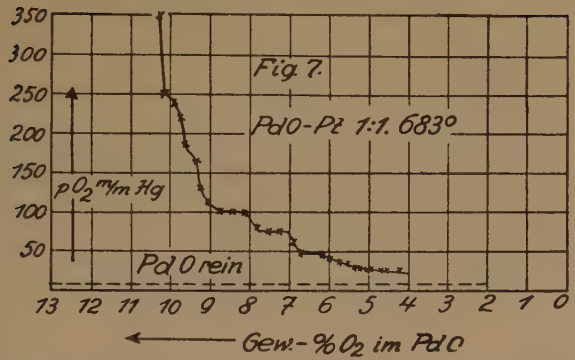
Tabelle 7.

PdO — Pt. 1:1. Temp.: 683°. Einw. 0.8117 g PdO.

Nr.	$p-O_2$ mm Hg im Gleichgewicht	ccm i. E.	entzog. O_2 insgesamt	b. Gleichgewichtdruck Gew.% O_2 geb.	Einstellzeit in Stunden
1	300.0	—	—	10.30	48
2	250.1	3.64	3.64	10.15	24
3	241.8	1.91	5.54	9.92	20
4	220.8	1.88	7.42	9.78	20
5	186.0	2.75	10.17	9.65	24
6	165.5	2.70	12.87	9.37	24
7	129.4	2.39	15.27	9.26	20
8	113.3	2.04	17.30	9.08	24
9	100.6	2.07	19.37	8.79	24
10	100.4	1.86	21.23	8.48	72
11	97.2	1.82	23.06	8.17	72
12	79.7	2.85	25.90	7.83	72
13	75.8	1.83	27.73	7.57	72
14	75.4	1.66	29.40	7.27	72
15	61.6	2.37	31.77	6.90	72
16	46.5	1.89	33.66	6.75	72
17	*54.2	1.56	35.23	6.42	72
18	44.9	1.73	36.90	6.18	72
19	41.7	1.41	38.37	5.99	72
20	34.6	1.38	39.75	5.77	60
21	33.9	1.38	40.08	5.55	72
22	28.7	1.14	41.23	5.38	72
23	26.6	1.02	42.25	5.22	72
24	25.1	0.88	43.13	5.07	72
25	28.4	0.89	44.02	4.98	72
26	26.9	0.97	44.99	4.74	144
27	25.9	0.91	45.80	4.58	72
28	25.4	0.91	46.71	4.32	72

* Temperatur zu hoch.

683°: Figur 7 und Tabelle 7.
830°: Figur 8 und Tabelle 8.

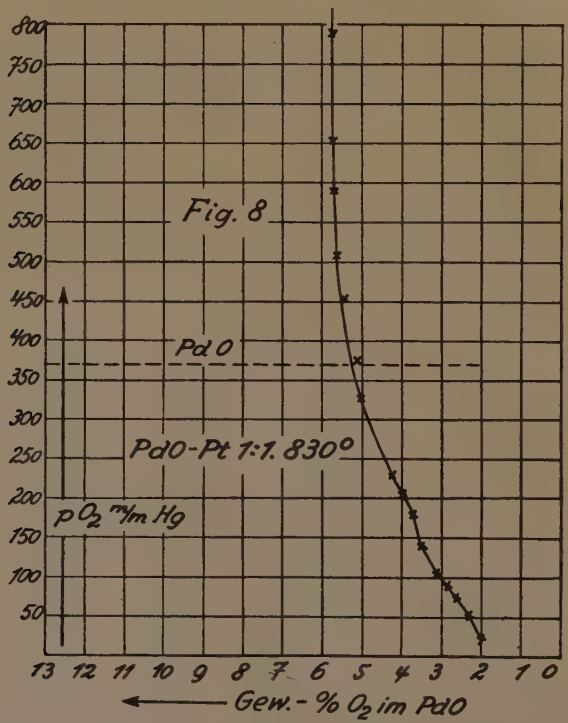


Das System PdO—Pt wurde zunächst bei 683° gemessen, also in einem Temperaturbereich, der deshalb besonders geeignet erschien, weil der Sauerstoffdruck des PdO bei dieser Temperatur weniger als 10 mm beträgt (etwa 6 mm). Durch den Zuschlag von 1 Pt auf 1 PdO steigt der Druck bereits auf 300 mm, und es ist ohne weiteres aus den Kurven zu entnehmen, daß bei kleinerem Reaktionsraum der erste eingestellte Gleichgewichtsdruck noch wesentlich höher läge. Der Kurvenverlauf stellt im ganzen genommen ein Lösungsgebiet dar. Dieses Lösungsgebiet ist unterbrochen von einigen kleinen Stufen. Phasentheoretisch entsprechen die Horizontalen dieser Stufen univarianten Gleichgewichten, falls man nicht Diffusionsverzögerungen als Ursachen der Unregelmäßigkeiten in der Kurve 7 annehmen will. Solche Diffusionsverzögerungen sind aber recht unwahrscheinlich, da die Einstellzeiten zwischen zwei Gleichgewichten im Mittel 72 Stunden betrug. Als wahrscheinlichste Erklärung für das Auftreten der Stufen ist die Teilnahme von Platinoxyden an den Gleichgewichten anzunehmen. Wie schon einmal erwähnt, betragen nach L. Wöhler (9) die nicht genau meßbaren Zersetzungsdrucke der Platinoxyde bei 500° etwa 200 mm, so daß bei 683° durch Stabilisierung infolge Isomorphieerscheinungen die Platinoxyde gut existenzfähig sein könnten. In welcher Phasenform dieses nun der Fall ist, läßt sich ohne weitere Untersuchungen nicht angeben.

Die Ursache der gemessenen Drucksteigerung ist die Legierungsbildung zwischen Pd und Pt. Die Bildungswärme dieser Legierung ist thermodynamisch nicht ohne weiteres zugänglich, da sich die Konzentration der Legierungspartner von Gleichgewichtspunkt zu Gleichgewichtspunkt ändert.

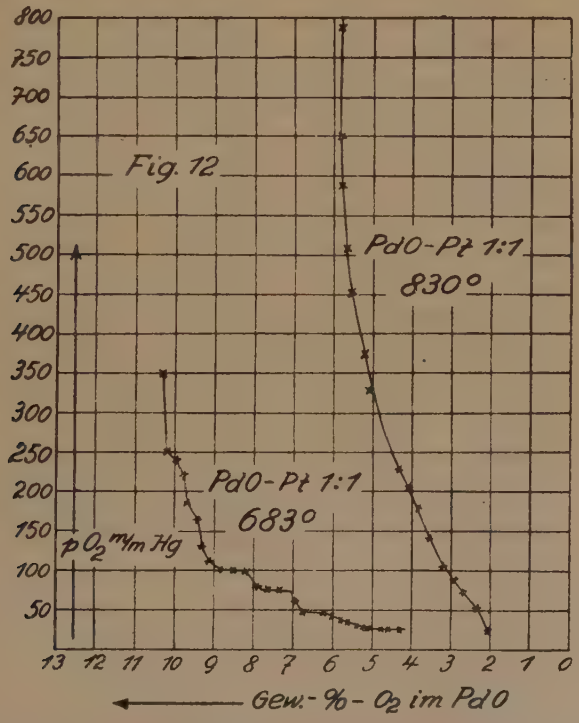
Das System PdO—Pt im Mischungsverhältnis 1:1 ist bei einer weiteren Temperatur, nämlich 830° isotherm abgebaut worden. Wenn auch die Einstellung der Gleichgewichtsdrucke bei 830° erheblich schneller vor sich geht als bei 683°, so ist sie immer noch nicht übermäßig groß (etwa 12 Stunden).

Ergebnisse: Figur 8. Tabelle 8.



Zum Kurvenverlauf ist zu sagen, daß er erheblich steiler ist, als bei der tieferen Temperatur. Die kurzen Horizontalen treten in der Kurve 8 nicht mehr auf, weil sie bei Sauerstoffgehalten des

Bodenkörpers (PdO) liegen, bei denen die Sauerstoffdrucke für 830° außerhalb der Beobachtungsgrenzen fallen. Das Ende der Kurve erreicht nicht den O-Punkt der Abzisse. Wahrscheinlich rührt dieses daher, daß beim Beginn des Versuches, bei der Befreiung des Bodenkörpers von Fremdgas, die nun fehlende Menge Sauerstoff mit abgepumpt worden ist, denn es erscheint geradezu ausgeschlossen, daß bei einem derartigen Kurvenverlauf unabbaubarer Sauerstoff im Bodenkörper zurückbleiben sollte. Von besonderer Wichtigkeit ist die Tatsache des Unterschreitens eines Teiles der Kurve des Zersetzungsdruckes des reinen PdO. Demnach vermag Platin oder Platinoxyd eine erhebliche Menge Palladiumoxyd zu lösen.



An dieser Stelle sei noch auf folgende, an und für sich selbstverständliche Tatsache hingewiesen, die trotzdem hervorgehoben

werden soll. Aus der Figur 12, welche die Temperaturabhängigkeit der Druckerhöhung beim PdO—Pt 1:1 darstellt, ist zu entnehmen, daß es möglich ist, bei verschiedenen Temperaturen den gleichen Sauerstoffdruck durch Änderung des Mischungsverhältnisses zu erhalten. Hat z. B. eine Pd·Pt-Legierung mit etwa 15 Gew.-% Pd bei 683° einen Sauerstoffdruck von ca. 100 mm, so kann man denselben Druck bei 830° dadurch erreichen, daß man eine Legierung mit etwa 27 Gew.-% Pd verwendet (die Zahlen des Beispiels gelten nicht genau).

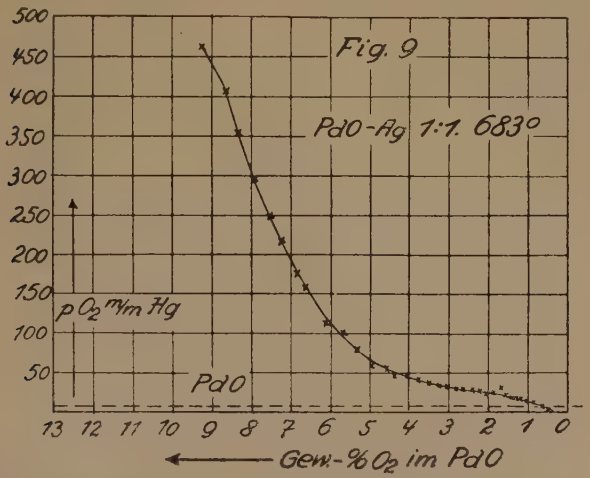
Tabelle 8.

PdO — Pt. 1:1. Temp.: 830°. Einwg.: 0.818 g PdO.

Nr.	p—O_2 mm Hg im Gleichgewicht	ccm i. E.	entzog. O_2 insgesamt	b. Gleichgewichtdruck Gew.% O_2 geb.	Einstellzeit in Stunden
1	790.8	—	—	5.80	48
2	653.1	8.50	8.50	5.78	20
3	590.4	4.01	12.51	5.77	12
4	508.6	5.73	18.24	5.66	4
5	452.9	4.14	22.38	5.48	24
6	373.8	6.22	28.60	5.15	10
7	329.1	3.06	31.66	5.00	12
8	230.9	2.48	34.14	4.31	20
9	206.7	2.72	36.86	3.98	24
10	181.3	2.33	39.18	3.74	24
11	141.1	3.25	42.43	3.49	12
12	106.0	3.28	45.71	3.16	13
13	89.3	2.57	48.23	2.82	12
14	75.4	1.88	50.17	2.59	20
15	53.0	2.29	52.45	2.33	24
16	13.0	2.80	55.25	2.01	16

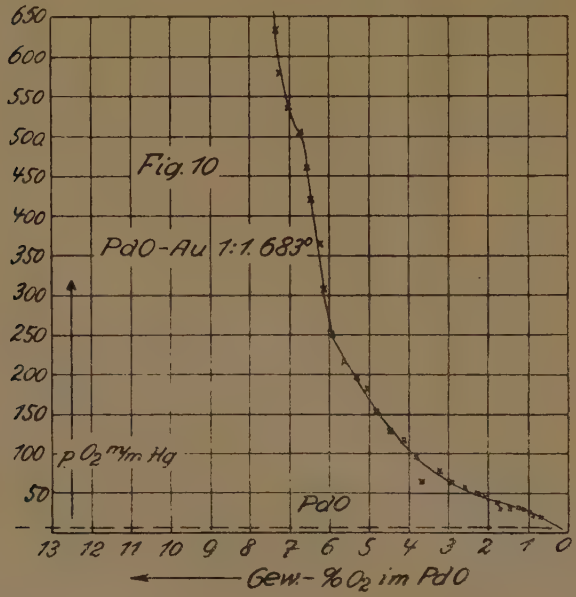
Das System PdO—Ag. 1:1. 683°.

Versuchsergebnisse: Figur 9 und Tabelle 9.



Beim Silber als Zuschlag zum PdO ergibt sich im großen und ganzen das gleiche Bild wie beim vorigen System PdO—Pt. Allerdings liegen hier alle Gleichgewichtspunkte erheblich höher als beim Zuschlag des Pt. Weiterhin treten beim Zuschlag des Ag keinerlei Stufen auf. Es liegt hier also das Bild eines völlig reinen Legierungssystems mit Sauerstoff vor, meines Wissens das erste bisher bekannt gewordene. Die Umrechnung der Kurve 9, sowie der Kurven der Systeme PdO—Pt und PdO—Au auf eine Darstellung, die es gestattet, den zu jeder Legierung gehörigen Sauerstoffdruck (isotherm) zu entnehmen, folgt im Anschluß an das jetzt zu besprechende System PdO—Au.

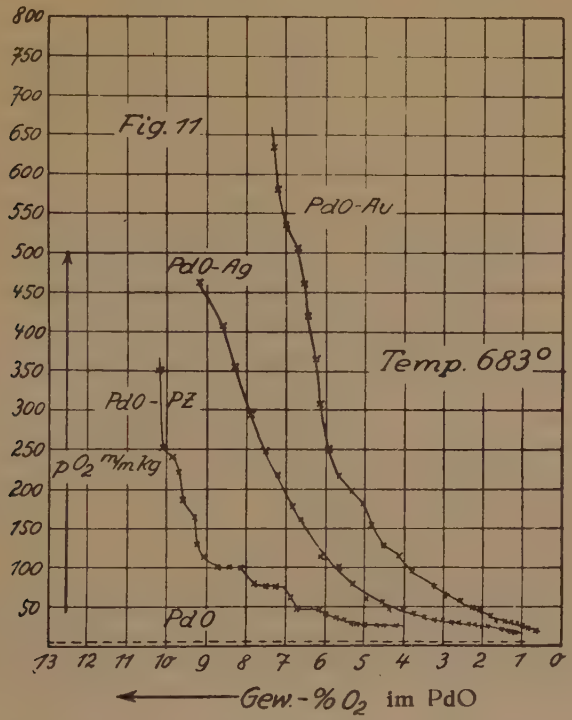
Versuchsergebnisse: Figur 10. Tabelle 10.



Au als Zuschlag zum PdO (Verhältnis 1:1) ruft die stärkste Erhöhung des Sauerstoffdruckes des PdO hervor. Der erste gemessene Gleichgewichtsdruck beträgt hierbei 634 mm. Da der Zersetzungsdruck des reinen PdO bei 683° bekanntlich etwa 6 mm beträgt, so bedeutet dieses eine Drucksteigerung um das 100fache. Auch hier wäre eine weitere Erhöhung noch möglich, einerseits durch größere Verdünnung (mehr Au als Zuschlag), andererseits durch Verkleinerung des Reaktionsraumes. Die Bildungswärme der entstehenden Legierung Pd · Au (Legierungswärme) als Ursache dieser großen Drucksteigerung muß sehr groß sein.

Man sieht aus diesen, wie auch aus anderen bereits ausgeführten Untersuchungen (3), daß die Kräfte, die bei der Bildung einer Legierung wirksam sind, Größenordnungen besitzen, die in jeder Weise vergleichbar sind mit den chemischen Affinitäten.

Die in Figur 11 vorliegenden Kurven zeigen qualitativ sehr eindrucksvoll die drucksteigernde Wirkung der Legierungsbildung. Aber auch quantitativ läßt sich aus diesen Kurven durch Rechnung etwas Näheres über den Zusammenhang von Drucksteigerung und Zusammensetzung der Legierung aussagen.



Macht man die Annahme, daß in die gebildeten Legierungen Sauerstoff in keiner Weise eingeht, so kann man aus den Diagrammen, welche die Abhängigkeit des Druckes vom Sauerstoffgehalt des Bodenkörpers (PdO) in Gewichtsprozenten angeben (8, 9, 10), die Zusammensetzung der jeweils vorliegenden Legierung errechnen Die Rechnung verläuft in folgender Weise: Man nimmt an, daß das aus zerfallenem PdO gebildete Pd-Metall sich mit der

gesamten Menge des metallischen Zuschlags legiert. Durch Umrechnung dieser beiden bekannten Größen in Atomprozent gelangt man zum Diagramm 13 und den Tabellen 13a, b, c.

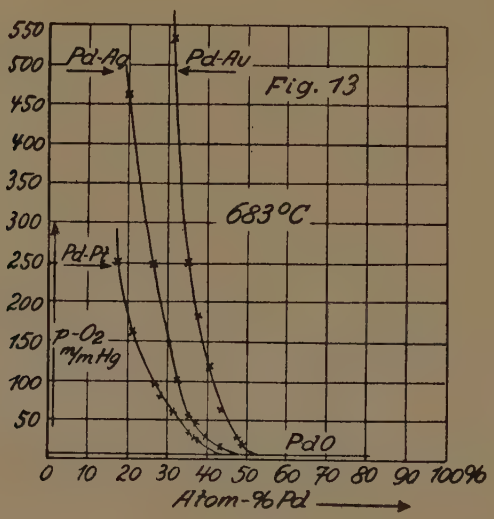


Tabelle 13a.

Pd · Ag leg. Temp.: 683°.

Nr.	p-O_2mm Hg	Gew. % Pd	Atom % Pd	Atom % Ag
1	463.8	22.36	20.01	79.99
2	248.6	29.39	26.56	73.44
3	99.3	35.75	32.59	67.41
4	56.2	39.00	35.65	64.35
5	45.4	40.52	37.20	62.80
6	31.5	43.10	39.68	60.32
7	16.8	47.07	43.54	56.46

Tabelle 13b.

Pd · Au leg. Temp.: 683°.

Nr.	p-O_2mm Hg	Gew. % Pd	Atom % Pd	Atom % Au
1	535.0	19.93	31.51	68.49
2	505.0	20.65	32.51	67.49
3	250.0	22.69	35.16	64.84
4	183.1	24.84	37.92	62.08
5	117.3	26.86	40.96	59.04
6	64.2	29.43	43.52	56.48
7	27.7	32.97	47.60	52.40
8	19.2	33.70	48.45	51.55

Tabelle 13c.

Pd · Pt leg. Temp.: 683°.

Nr.	p-O_2mm Hg	Gew. % Pd	Atom % Pd	Atom % Pt
1	250.0	10.43	17.61	82.39
2	165.5	12.85	21.64	78.36
3	97.2	16.37	26.82	73.18
4	79.7	17.31	28.16	71.84
5	75.8	18.05	29.19	70.81
6	61.6	19.78	31.60	68.40
7	46.5	20.18	31.70	38.30
8	34.6	22.61	35.36	64.64
9	25.1	24.26	37.48	62.52

Tabelle 9.

PdO — Ag. 1:1. Temp.: 683°. Einwg.: 0,8152 g PdO.

Nr.	p—O_2 mm Hg im Gleichgewicht	ccm i. E.	entzog. O_2 insgesamt	b. Gleichgewichtdruck Gew.% O_2 geb.	Einstellzeit in Stunden
1	463.8	—	—	9.24	48
2	407.0	5.88	5.88	8.65	20
3	354.5	4.45	10.33	8.34	72
4	295.7	4.68	15.01	7.92	20
5	248.8	4.33	19.34	7.55	72
6	217.5	3.16	22.50	7.24	20
7	176.6	3.95	26.45	6.88	48
8	158.3	3.23	29.67	6.45	24
9	114.2	4.26	33.93	6.11	72
10	99.3	3.05	36.99	5.70	48
11	79.8	3.05	40.20	5.33	24
12	61.4	2.80	42.82	4.97	5
13	56.2	2.66	45.48	4.60	24
14	45.9	1.59	47.06	4.41	4
15	45.4	2.06	49.13	4.05	20
16	39.8	1.81	50.94	3.73	24
17	36.2	1.70	52.64	3.50	24
18	33.2	1.47	54.11	3.28	24
19	31.5	1.42	55.53	3.04	24
20	28.1	1.29	56.82	2.84	6
21	29.1	1.16	57.98	2.63	20
22	28.2	1.22	59.20	2.42	48
23	26.1	1.21	60.41	2.22	24
24	21.9	1.08	61.49	2.09	4
25	23.7	0.83	62.32	1.91	20
26	*30.5	0.95	63.27	1.71	24
27	20.5	1.21	64.49	1.56	24
28	17.7	0.80	65.29	1.43	24
29	16.8	0.73	66.02	1.31	20
30	15.9	0.67	66.70	1.19	20
31	14.6	0.86	67.55	1.05	20
32	13.1	0.61	68.17	0.86	24
33	5.4	0.54	68.71	0.68	24
34	2.8	0.41	69.12	0.51	24

* Temp. zu hoch.

Tabelle 10.

PdO — Au. 1:1. Temp.: 683°. Einwg.: 0,8148 g PdO.

Nr.	p—O_2 mm Hg im Gleichgewicht	ccm i. E.	entzog. O_2 insgesamt	b. Gleichgewichtdruck Gew.% O_2 geb.	Einstellzeit in Stunden
1	633.9	—	—	7.36	48
2	579.3	4.06	4.06	7.23	72
3	535.0	3.83	7.89	7.03	20
4	462.3	3.42	11.31	6.74	20
5	421.3	3.29	14.60	6.59	20
6	421.3	3.02	17.62	6.48	24
7	364.5	4.20	21.63	6.33	24
8	307.8	3.95	25.77	6.14	20
9	249.9	4.05	29.82	5.96	20
10	216.5	3.06	32.88	5.65	24
11	197.2	3.04	35.92	5.31	72
12	183.2	2.16	38.08	5.06	72
13	153.3	2.59	40.77	4.83	72
14	128.6	2.93	43.70	4.50	72
15	116.9	2.40	46.10	4.18	72
16	94.3	2.70	48.80	3.85	72
17	64.3	2.10	50.90	3.70	72
18	*78.3	1.79	52.69	3.28	72
19	63.9	2.37	55.06	2.97	72
20	57.0	2.18	57.23	2.64	72
21	47.7	1.88	59.11	2.34	60
22	44.7	1.69	60.80	2.09	72
23	37.2	1.44	62.23	1.84	72
24	28.1	1.23	63.46	1.74	72
25	29.9	1.10	64.57	1.51	72
26	31.1	1.12	65.69	1.31	72
27	27.7	1.05	66.74	1.16	144
28	24.6	0.93	67.68	1.02	72
29	31.3	0.84	68.52	0.89	72
30	19.0	0.73	69.24	0.77	168

* Temp. zu hoch.

Figur 13 zeigt, daß die Drucksteigerungen um so größer sind, je mehr Zuschlagsmetall in den am Gleichgewicht beteiligten Legierungen vorhanden ist. Die drei Kurven laufen natürlich alle in die Druckkurve des reinen PdO mit etwa 6 mm aus.

Aus Figur 13 geht weiterhin hervor, daß die Reihenfolge der den Druck steigernden Elemente vom Pt über Ag zum Au führt. Vergleicht man, wie es R. Schenck (12) in einem ähnlichen Falle getan hat, die Gitterkonstanten der an den Umsetzungen teilnehmenden Metalle miteinander, so zeigt sich eine sehr nahe Übereinstimmung dieser Werte. Die Gitterkonstanten sind:

a_w Pd = 3.882. a_w Pt = 3.915.

a_w Ag = 4.077. a_w Au = 4.069 Å.

Alle genannten Elemente haben ein flächenzentriertes kubisches Gitter. Die Abweichungen der Kantenlängen des Elementarwürfels (a_w) selbst, und die Abweichungen ihrer Differenzen untereinander sind so gering, daß es nicht angebracht erscheint, nähere Schlüsse aus der Größe dieser Abweichungen zu ziehen.

Vor Beginn der hier mitgeteilten Untersuchungen war beabsichtigt worden, den Sauerstoffdruck des Fe_2O_3 durch wirksame Zuschläge in direkt meßbare Bereiche zu ziehen. Da die Durchführung dieser Versuche aber außerordentlich viel Zeit in Anspruch genommen hätten, wurden sie vorzeitig abgebrochen.

Als Ergebnis dieser Versuche sei hier mitgeteilt, daß der Sauerstoffdruck des Fe_2O_3, der kleiner ist als 2 mm (1050°), sich durch oxydische Zuschläge, wie MnO, Bi_2O_3 und CeO_2 bei einer Versuchstemperatur von 1050° steigern läßt auf rund 10 mm. Wenn sich auch diese Tatsache innerhalb einzelner Versuche mehrmals reproduzieren ließ, so erwiesen sich andere Versuche als nicht reproduzierbar. Einige andere Beobachtungen sind noch zu unsicher, um sie hier mitzuteilen.

Zusammenfassung.

1. Der zu Vergleichszwecken durchgeführte isotherme Abbau des Rh_2O_3 ergab, daß bei 1050° nur die Verbindung Rh_2O_3 auftritt. Die von L. Wöhler beschriebenen Oxyde des Rhodiums: Rh_2O und RhO wurden bei der Versuchstemperatur nicht gefunden.

Sauerstoff ist in festem Rhodium zu etwa 1 % löslich.

2. Der isotherme Abbau von Gemischen des Rh_2O_3 mit Platin, Silber und Gold wurde durchgeführt. Beim System Rh_2O_3—Pt tritt gegenüber dem Abbau des reinen Rh_2O_3 zuerst eine erhebliche Drucksteigerung, dann eine beträchtliche Druckerniedrigung auf. Die Ursache der Drucksteigerung ist durch eine Legierungsbildung zwischen Rh und Pt bedingt.

Die Systeme Rh_2O_3—Ag und Rh_2O_3—Au ergeben keine durch Legierungsbildung bedingten Effekte, da zwischen Rh und Ag, bzw. Au keine Legierungsbildung eintritt. Jedoch scheint Rh_2O_3 in Ag und Au etwas löslich zu sein.

3. Der isotherme Abbau des Systems PdO—Rh_2O_3 ergab eine äußerst starke Erniedrigung des PdO-Druckes durch Rh_2O_3. Mit zunehmender Menge Rh_2O_3 nimmt auch die PdO-Druckerniedrigung zu; die Werte nähern sich immer mehr der Rh_2O_3-Horizontalen, ohne diese aber ganz zu erreichen.

4. Die Abbauten der Systeme PdO—Pt, PdO—Ag und PdO—Au ergeben große Drucksteigerungen gegenüber dem Druck des reinen PdO. So läßt sich z. B. im System PdO—Au der Sauerstoffdruck gegenüber dem reinen PdO auf das hundertfache steigern. Die Ursache dieser Drucksteigerung ist die Legierungsbildung des frei werdenden metallischen Pd mit dem jeweiligen Zuschlag.

5. Aus den Abbaukurven der Systeme PdO—Pt, PdO—Ag und PdO—Au lassen sich isotherme Diagramme berechnen, die den Sauerstoffdruck in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legierung zeigen.

6. Die vollständige Übersicht über die Systeme aus zwei Metallen und Sauerstoff erfordert die Durchmessung von mehreren neuen Mischungsverhältnissen, wenn man die Aufstellung der vollständigen Zustandsisothermen ermöglichen will.

Literaturverzeichnis.

1. R. Schenck u. H. Wesselkock, Zt. f. anorg. und allg. Ch. 184, 2; (1929).
   R. Schenck, H. Franz u. H. Laymann, Zt. f. anorg. u. allg. Ch. 206, 129 u. 273; (1932).
   R. Schenck u. H. Roters, Zt. f. anorg. u. allg. Ch. 211, 65; (1932).
2. R. Schenck u. Fr. Kurzen, Zt. f. anorg. u. allg. Ch. 206, 273; (1932).
   R. Schenk u. Fr. Kurzen, Zt. f. anorg. u. allg. Ch. 220, 98; (1934).
3. W. Meier, Diss., Münster 1935.
4. L. Wöhler u. W. Müller, Zt. f. anorg. u. allg. Ch. 149, 125; (1925).
5. R. Schenck u. Th. Dingmann, Zt. f. anorg. u. allg. Ch. 166, 113; (1927).
6. R. Schenck, Kirscht u. W. Willecke, Zt. f. anorg. u. allg. Ch. 182, 97; (1929).
   R. Schenk, H. Franz u. H. Wesselkock, Zt. f. anorg. u. allg. Ch. 184, 1; (1929).
   R. Schenck u. H. Wesselkock, Zt. f. anorg. u. allg. Ch. 184, 39; (1929).
7. H. Kautsky u. H. Thiele, Zt. f. anorg. u. allg. Ch. 152, 324; (1926).
8. R. Schenck, Zt. f. anorg. u. allg. Ch. 206, 73; (1932).
9. L. Wöhler u. W. Frey, Zt. f. El. Ch. XV, 129 (1909).
10. R. Schenck u. Fr. Kurzen, Zt. f. anorg. u. allg. Ch. 220, 102; (1934).
11. L. Wöhler, Zt. f. El. Ch. 12, 781; (1906).
12. R. Schenck, Jubiläumsfestschrift zum 25jährig. Bestehen der T. H. Breslau 1935.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. phil., Dr. med. h. c., Dr. Ing. e. h. R. Schenck, möchte ich auch an dieser Stelle für das mir stets entgegengebrachte fördernde Interesse und Wohlwollen meinen ergebensten Dank aussprechen.

Ebenfalls danke ich seinem Assistenten, Herrn Dr. Schmahl, für seine Anregungen und stetige Hilfsbereitschaft.

Lebenslauf.

Am 29. November 1905 wurde ich als Sohn des Grubenbetriebsführers Gustav Korzillius in Bochum-Langendreer geboren. Ich besuchte zunächst die Volksschule und die Oberrealschule in Herne i. W. bis zur Obersekunda, um dann drei Jahre bei der Maschinenfabrik Flottmann-Herne praktisch in allen Betrieben zu arbeiten. Anschließend besuchte ich noch zwei Jahre die Oberrealschule Herne und bestand 1927 dortselbst die Reifeprüfung. Mein Studium begann ich an der Deutschen Hochschule für Leibesübungen in Berlin-Charlottenburg. Gleichzeitig war ich in der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin eingeschrieben. Nach Absolvierung meines Sportstudiums belegte ich 1930 an der Wilhelms-Universität zu Münster Chemie. Im Oktober 1932 bestand ich das erste, und im August 1934 das zweite chemische Verbandsexamen. Anschließend arbeitete ich unter Leitung von Herrn Geheimrat Prof. Dr. R. Schenck an der vorliegenden Dissertation. Meine mündliche Doktorprüfung fand am 28. November 1936 statt. Meine akademischen Lehrer waren: Berlin: Nernst, Schlenk, Bier; Münster: Schenck, Ley, Langenbeck, Schmidt, Ernst.